

PAT-NO: JP411200084A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11200084 A

TITLE: DISSOLVED OXYGEN CONTROL METHOD OF
ELECTROLYTIC SOLUTION

PUBN-DATE: July 27, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ANDO, KOJI	N/A
FURUMI, HIROSHI	N/A
KUKIYAMA, KAZUTO	N/A
MORIYA, YUKIHISA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO METAL MINING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10008425

APPL-DATE: January 20, 1998

INT-CL (IPC): C25C001/12, C25C007/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a stable operation by optionally controlling the eluted quantity of impurities from an anode in the electrolytic refining of copper.

SOLUTION: In the electrolytic refining method of copper, the eluted quantity of the impurities from the anode is controlled by controlling the concentration of dissolved oxygen in the electrolytic solution. To control the dissolved oxygen in the electrolytic solution to be supplied, the

generation efficiency
of the dissolved oxygen is controlled by intermittently
applying current to the
electrolytic solution with a insoluble anode before
supplying. And in an
electrolytic extracting method of the impurities from the
electrolytic
solution, the generation efficiency of the dissolved oxygen
in the electrolytic
solution is controlled by intermittent energizing method,
that is, by
intermittently applying current. The energizing time in
the intermittent
energizing method is preferably 30-50% of the total time.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-200084

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int.Cl.⁶C 2 5 C 1/12
7/06

識別記号

3 0 1

F I

C 2 5 C 1/12
7/06

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-8425

(22)出願日 平成10年(1998)1月20日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 安藤 孝治

愛媛県新居浜市西原町 3-5-30

(72)発明者 古味 廣志

愛媛県新居浜市中西町 10-12

(72)発明者 久木山 和人

愛媛県新居浜市北新町 3-953

(72)発明者 守谷 幸久

愛媛県新居浜市北新町 3-943

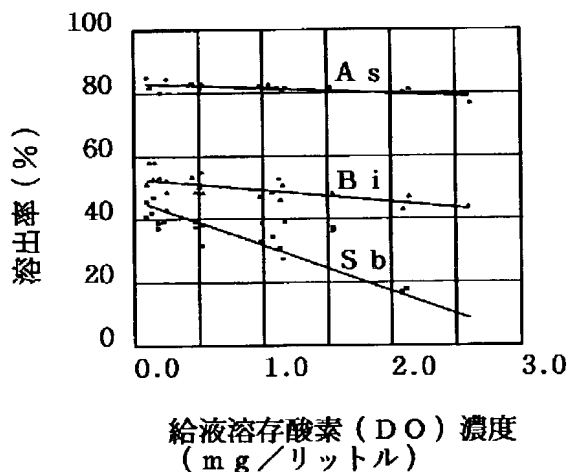
(74)代理人 弁理士 嶋田 朝雄

(54)【発明の名称】 電解液の溶存酸素制御方法

(57)【要約】

【課題】 銅の電解精製において、アノードからの不純物の溶出量を任意に制御し、安定した操業を実現することを目的とする。

【解決手段】 本発明の銅の電解精製方法では、電解液の溶存酸素濃度を制御することにより、アノードからの不純物の溶出量を制御する。供給する電解液の溶存酸素濃度を制御するために、供給前に、不溶性アノードを使用して前記電解液に対し、断続的に通電して、溶存酸素の発生効率を制御する。また、本発明の電解液から不純物を除去する電解採取方法は、通電を断続的に行う断続通電法により、電解液中の溶存酸素の発生効率を制御する。前記断続通電法における通電時間が、全体に対して30～50%であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 供給する電解液の溶存酸素濃度を制御することにより、アノードからの不純物の溶出量を制御することを特徴とする電解精製方法。

【請求項2】 供給する電解液の溶存酸素濃度を制御するために、供給前に、不溶性アノードを使用して前記電解液に対し、断続的に通電して、溶存酸素の発生効率を制御することを特徴とする請求項1に記載の電解精製方法。

【請求項3】 電解液から不純物を除去する電解採取方法において、通電を断続的に行う断続通電法により、電解液中の溶存酸素の発生効率を制御することを特徴とする電解採取方法。

【請求項4】 前記断続通電法における通電時間が、全体に対して30～50%であることを特徴とする請求項3に記載の電解採取方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅の電解精製方法および電解採取方法に関し、特に、不純物の製品への混入を防止し、製品品質を維持する銅の電解精製方法および銅電解液における脱不純物のための電解採取方法に関する。

【0002】

【従来の技術】銅などの金属の電解精製においては、アノードにAs、Sb、Bi等の不純物を含むことが多い。これらの不純物元素は、電解に伴い電解液に溶出するか、スライムとして電解槽の槽底に沈積する。電解液に溶出した場合、かみ込みあるいは電析して、電気銅を汚染（Contamination）し、製品品質を著しく低下させる。このため、電解液に溶出する不純物を、一定の許容濃度以下に維持することが求められていた。

【0003】電解液に溶出した不純物を除去（脱不純物）するのに、電解採取方法による浄液処理が行われている（特願平8-219999号）。該電解採取方法では、鉛などの不溶性アノードを使用して、表面から酸素を発生させ、酸素の気泡あるいは電解液に溶け込んだ酸素と接触させることで、不純物を酸化、沈殿させて除去する。

【0004】しかし該電解採取方法は、電流効率が低いために電力コストが高く、除去効率も低く、また、アルシン等の毒性ガスや、爆発性ガスが発生する。さらに、ガスの発生に起因し作業環境を害するミストの拡散を完全に防止することは、電解採取槽を密閉することがむしろ危険であり、困難であった。また、除去した不純物には多量の銅を含んでいるため溶錬工程を繰り返さなくてはならず、不純物の対応力への制約となっていた。

【0005】その他に、電解液から不純物を効率的に除去する方法として、例えばキレート樹脂を使用する方法がある。この方法では、不純物を高純度に分離できるメ

リットがあるが、一般に建設コストおよび操業コストが高く、除去した不純物の処理を検討する必要があるなどの問題があり、従来の工程の中で、容易に行える方法とは言い難い。

【0006】一方、電解精製において、電解液に溶出せず、電解精製槽の槽底に沈積する不純物（スライム）は、スライム処理工程で処理され、多くは製品として回収し供される。この工程による不純物の回収は、効率が高く、電力コストも低い。

【0007】従って、銅の電解精製におけるアノードの不純物はスライムとして分離することが、電気銅の品質面のみならずコスト面からも有利である。しかし、一般的に、スライム処理工程においても、不純物の処理能力には制限があるので、不純物の全量をスライムとして沈積させるのが常に有利とは限らない。

【0008】以上のことから、銅の電解精製において、不純物の溶出と沈積との割合である溶出率を、一定に制御することが望まれていた。

【0009】これに関し、従来の銅の電解精製方法において、アノードから不純物を電解液に溶出させずにスライムとして沈積させるため、すなわち溶出率を下げるため、アノード組成の変更が行われてきた。しかし、不純物の溶出機構に未だ不明確な部分が多いことから、経験によるアノード組成の決定が一般的であり、希望通りの正確な溶出率を得ること、すなわち不純物を溶出と沈積とに正確に分配することは困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅の電解精製方法において、アノードからの不純物の溶出量を任意に制御し、安定した操業を実現することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明の銅の電解精製方法では、電解液の溶存酸素濃度を制御することにより、アノードからの不純物の溶出量を制御する。

【0012】供給する電解液の溶存酸素濃度を制御するために、供給前に、不溶性アノードを使用して前記電解液に対し、断続的に通電して溶存酸素の発生効率を制御する。

【0013】また、本発明の電解液から不純物を除去する電解採取方法は、通電を断続的に行う断続通電法により、電解液中の溶存酸素の発生効率を制御する。

【0014】前記断続通電法における通電時間が、全体に対して30～50%であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】銅の電解精製において、アノードからの不純物の溶出機構については、確かな根拠がないが、アノードから電解液中に溶出した不純物が、酸化されて酸化物あるいは複塩等の形で沈積すると考えられる。このため、電解液に空気などのガスや、過酸化水素

などの酸化剤を投入して、溶出した不純物を効率よく酸化除去することで、操業を効率的にすることが考えられるが、上記ガスの吹き込みは、一般に効率が極めて低く、酸化剤の投入は、時としてスケールを生じるので、かえって操業を困難にすることがある。

【0016】本発明者は、電解液中に溶出した不純物を、効率的に酸化する方法を検討した。その結果、電解液中の溶存酸素濃度が増加した場合、電解液に溶出する不純物の量が減少し、スライムとして沈積する不純物の量が増加する現象、すなわち不純物の溶出率が減少する現象を利用して、電解液中の溶存酸素濃度を操作することで、電解精製における不純物の溶出率を制御できることを見出した。

【0017】また、銅の電解精製に用いる電解液は、電解採取により浄液処理されて給液されるのが通常である。そこで、電解精製に供給される電解液中の溶存酸素濃度を高める方法として、電解採取における不溶性アノードによる電解が考えられ、その他に、酸素ガスを吹き込む方法や、過酸化水素などの、酸素を発生する液体を混合する方法も考えられる。しかし、電解以外の方法は、効率、コストの面で、電解よりはるかに不利であることが確認されている。

【0018】前記電解採取では、電解液中の不純物が、アノード表面に発生する酸素ガスにより酸化され、電解採取槽の槽底に沈積することで、電解液から除去されるものと考えられるが、一方、該酸素ガスは気泡となって液面へ上昇し、液面からミストとして拡散してしまう。従って、酸素ガスを気泡として放出させるのではなく、溶存酸素として電解液に溶け込ませることが、電解液中の不純物を酸化することと、溶存酸素を効率よく得ることに効果的であると考えられる。

【0019】本発明者は、脱不純物のための電解採取における通電を、短時間で通電、停電を繰り返す断続通電とすることで、溶存酸素の発生効率が高められることを見出した。すなわち、従来行われてきた連続通電では、アノード表面で発生した酸素は気泡として成長するにつれて、アノード表面にもはやとどまることのできない限度の大きさを超えてしまい、アノードから離れて電解液面に上昇しミストとなる。このため、電解液への酸素の溶け込みが十分に行えないまま、大気放出してしまうことになる。これに対し断続通電を行うと、アノード表面での気泡の成長が停止する停電操作中の時間だけ、酸素の気泡は電解液内に長くどまり、電解液への酸素の溶け込みが進行して、溶存酸素濃度が高くなることになると考えられる。

【0020】本発明の脱不純物の電解採取方法では、電解採取槽の通電を、全体に対して30～50%の通電時間とする断続的通電とすることで、溶存酸素の発生効率を高く維持した電解液を得る。そして、このように溶存酸素濃度が制御された電解液を、電解精製槽に供給す

る。電解精製槽の電解液の溶存酸素濃度が制御されることで、アノードからの不純物の溶出量やスライム量を制御することができる。

【0021】なお、本発明の電解液中の溶存酸素制御方法は、不溶性アノードを使用した電解槽によるものであって、電解採取槽の名称に限られない。

【0022】

【実施例1】幅1260mm、長さ3000mm、深さ1350mmの電解精製槽を8槽使用し、それぞれ精製アノード26枚と銅種板カソード27枚を装入了。精製アノードは横幅1030mm、縦幅1050mm、厚さ38mm、単重370kgであり、不純物品位はPb 0.11%、As 0.08%、Sb 0.042%、Bi 0.024%である。銅種板カソードは横幅1070mm、縦幅1050mm、初期厚さ0.7mmである。

【0023】次に、別に設けた電解採取槽から平均溶存酸素濃度(DO)10mg/リットルの排液を得て、8槽の前記電解精製槽に給液した。ただし、各電解精製槽では、電解採取槽を通液しない電解液と混合することで、各電解精製槽のDOを0.12～3mg/リットルに変化させて調整した。

【0024】8槽の電解精製槽を、一槽あたり16kAの電流で430時間通電した。通電後、電解精製槽の槽底のスライムを回収し、洗浄後、化学分析した。また同時に、通電前後での精製アノードの重量の変化から、精製アノードからの不純物の溶出量を測定した。この通電を同一組成の精製アノードを用いて3回繰り返した。なお、電解採取槽の排液の浮遊成分を測定したが、2mg/リットル以下であり、一般の電解精製槽の排液の浮遊成分の、1～2mg/リットルとほとんど変わらないことから、電解採取槽で生成したスケールが電解精製槽に送り込まれていないことを確認した。

【0025】不純物の電解液への溶出率を以下の式(数1)で定義し、各元素の溶出率と、電解精製槽の溶存酸素濃度との関係を図1にプロットした。

【0026】

【数1】溶出率(%) = $100 - \frac{\text{スライムの不純物量}}{\text{アノードからの不純物溶減量}} \times 100$

【0027】図1に示されるように、溶出率は電解液のDO濃度が増加するに伴い減少し、DO濃度を一定に維持することで、任意の不純物溶出率に制御できることが確認された。

【0028】なお、電気銅の中央部を貫通ボーリングし、化学溶解して分析した結果を表1に示す。溶存酸素濃度の高い電解液を給液しても、電気銅の品質には全く悪影響を及ぼさないことが確認された。

【0029】

【表1】

電気銅分析値 (ppm)		
平均給液溶存酸素濃度	S b	B 1
0.12mg/リットル	0.2	<0.1
2.2 mg/リットル	0.1	<0.1

【0030】

【実施例2】幅1260mm、長さ3000mm、深さ1350mmの電解採取槽を使用し、鉛アノード12枚、銅カソード13枚を装入した。鉛アノードは、横幅1070mm、縦幅1050mm、厚さ40mmで、銅カソードは、横幅1070mm、縦幅1050mm、初期厚さ0.7mmで、鉛アノードの間隔は210mmとした。

【0031】該電解採取槽において、銅濃度50g/リットル、硫酸濃度190g/リットル、液温60℃の電解液を給液として、毎分30リットルの流量で供給し、8kAの電流で連続通電した。給液としての電解液の平均溶存酸素濃度は、溶存酸素濃度計（東亜電波工業製、型式DO-20A）で測定して、0.12mg/リットルと一定だった。

【0032】連続通電して24時間経過後から、通電サイクルを、1分間の停電と1分間の通電を繰り返す断続通電に設定した。この通電サイクルを設定してから24時間経過した後に、排液と給液の平均溶存酸素濃度を溶存酸素濃度計（東亜電波工業製、型式DO-20A）で測定した。

【0033】それからは、異なる通電サイクル効率で設定し直して24時間経過後に、溶存酸素濃度の測定を繰り返した。

【0034】通電電流値と給排液の平均溶存酸素濃度とから下式（数2）を用いて、溶存酸素の発生効率を算出

し、全体に占める通電時間の割合である通電サイクル効率（%）との関係を求めた。

【0035】

【数2】発生効率（%）＝（排液溶存酸素濃度－給液溶存酸素濃度）×流量×60／（0.2985×通電電流値）×100

【0036】式中、溶存酸素濃度の単位は（g/リットル）、流量の単位は（リットル/分）、通電電流値は（A）であり、定数の0.2985は、通電電流値を1Aとして1時間で得られる酸素が理論上0.2985gであることを示す。

【0037】その結果、図2に示すように、通電サイクル効率（%）を30～50%とすることで、高い溶存酸素の発生効率を得られることがわかった。高い通電サイクル効率を適用することが、電解採取槽を効率よく運転することになるので、通電サイクル効率を50%とする時が、最も効率よく溶存酸素濃度の高い電解液を得られることになる。

【0038】

【発明の効果】本発明の銅の電解精製方法、および脱不純物のための電解採取方法により、従来の電解精製槽および電解採取槽から最小限の設備改造のみで、不純物を溶出と沈積とに正確に分配する制御が、容易にできるようになり、安定した操業と高い製品品質の維持ができるようになった。

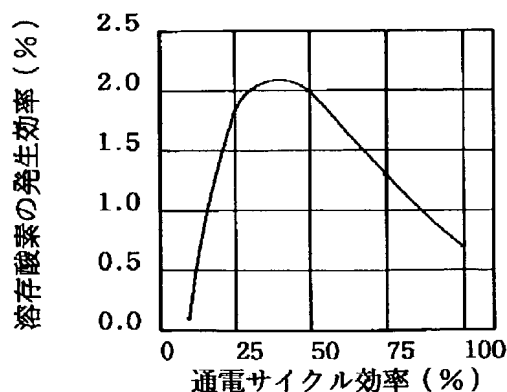
【0039】また、本発明の脱不純物のための電解採取方法により、従来より高効率で高い溶存酸素濃度の電解液が得られるようになり、浄液工程における効率の向上に加えて、ミストの発生が減少できるようになった。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】電解精製槽における給液溶存酸素濃度と溶出率の関係を示すグラフである。

【図2】電解採取槽における溶存酸素の発生効率と通電サイクル効率の関係を示すグラフである。

【図2】



【図1】

